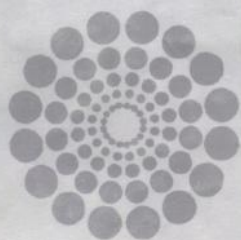


蒋挺大 编著

甲壳素



中国环境科学出版社

甲壳素

蒋挺大 编著

中国环境科学出版社

50.95
4
(京)新登字 089 号

图书在版编目(CIP)数据

甲壳素/蒋挺大编著. - 北京:中国环境科学出版社,1995

ISBN 7-80093-753-4

I. 甲… II. 蒋… III. 甲壳素-食品-环境科学 IV
X.921

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 23587 号

甲壳素

蒋挺大 编著

责任编辑 张维平

中国环境科学出版社出版发行

(100062 北京崇文区北岗子街 8 号)

北京密云县印刷厂印刷

各地新华书经售

* * *

1996 年 5 月第 1 版 开本 850×1168 1/32

1996 年 5 月第 1 次印刷 印张 14.75

印数 1-1000 字数 380 千字

ISBN 7-80093-753-4/X·921

定价:20.50 元

内 容 提 要

本书详尽地总结了甲壳素和壳聚糖研究方面的理论成果,并全面地介绍了甲壳素和壳聚糖作为混凝剂、化妆品、膜材料、纤维材料、催化剂、酶和细胞的固定化载体、药物载体、吸附剂和和分析化学、环境保护、食品工业、医药、农业及轻纺工业中的应用。书中有大量的有具体操作方法的实例,可作为应用和开发新产品、新技术的工具书。本书亦可供环境保护、食品饮料工业、医药保健、日用化工、纺织印染和造纸、分析化学、有机化学、高分子化学、生物化学、农业化学等行业和专业的科技人员及大专院校有关专业师生参阅。

前 言

自然界的有机物,数量最大的是纤维素,其次是甲壳素,估计每年生物合成甲壳素达 100 亿吨。

纤维素主要来自植物,甲壳素主要来自动物。纤维素和甲壳素都是天然多糖。

自然界的含氮有机物,数量最大的是蛋白质,其次是甲壳素。

在众多的天然多糖中,甲壳素及其主要衍生物壳聚糖是唯一的碱性多糖。

人类利用和研究纤维素已有数千年的历史,而对甲壳素的利用和研究还是近百年来事,真正引起人们的重视是从 70 年代开始的,现在已是最为热门的研究领域之一,已开发出了 300 多种产品,在日本,平均 3 天就申请一项有关甲壳素和壳聚糖的专利。

我国在甲壳素的研究和应用方面也取得了长足的进步,如北京化工学院与北京化工厂由壳聚糖研制的彩色胶片的成膜剂、青岛医科大学用壳聚糖制成的人造皮肤、作者由壳聚糖开发的重点在饮料行业推广的无毒絮凝剂等,均在国际上处于领先地位。

为了让甲壳素这一宝贵资源在我国能得到充分利用,为了帮助更多的人以甲壳素为原料开发出更多的新产品、甚至是高科技产品,作者收集了较为丰富的资料,结合自己多年来的实践,编写出本书奉献给读者。

本书从第一到第四章详尽地总结了甲壳素研究的理论成果,

从第五到第十一章全面地介绍了甲壳素及其各种衍生物作为混凝剂、化妆品、膜材料、纤维材料、催化剂、酶和细胞的固定化载体、药物载体、吸附剂和和分析化学、环境保护、食品工业、医药、农业及轻纺工业中的应用。本书的特点是既可作为科研人员的参考书,又可作为应用和开发新产品、新技术的工具书,大量的实例都有详尽的具体操作方法。

本书的参考文献,大都是 70 和 80 年代的,还有部分 90 年代的,由于全世界每年发表的有关甲壳素的文献高达数百篇,故不可能全部收录,只能择其有代表性的附录于每章之后,但国内的工作,已绝大部分得到了反映。

由于甲壳素的研究涉及了许多的学科专业领域和工农业的许多门类,本书的内容与国外同类著作相比虽然要丰富得多,但作者无法在本书中全都予以介绍;同时,由于作者学识浅陋,恐难免差错,敬请读者赐教。

蒋挺大

1994 年 5 月于中国科学院生态环境研究中心

目 录

第一章 概述	(1)
一、甲壳素的存在	(1)
二、甲壳素的生物合成	(11)
第二章 制备和脱乙酰度的测定	(18)
一、甲壳素的制备	(18)
1. Hackman 法	(19)
2. Whistler 和 Bemiller 法	(20)
3. Horowitz, Roseman 和 Blumenthal 法	(20)
4. Foster 和 Hackman 法	(20)
5. Takeda 和 Abe 法及 Takeda 和 Katsuura 法	(21)
6. Broussignac 法	(21)
7. Peniston 法	(21)
8. 微晶甲壳素的制备	(24)
二、壳聚糖的制备	(25)
1. 碱熔法	(30)
2. 碱液法	(31)
3. Broussignac 法	(33)
4. Fujita 法	(34)
5. Peniston 和 Johnson 法	(35)
6. 综合生产法	(38)
7. Kenne 和 Lindberg 法	(41)
8. 不用烧碱的脱乙酰法	(42)
9. 水合肼法	(42)
10. 微波法	(42)

11. 由甲壳素脱乙酰酶制备壳聚糖	(43)
三、壳聚糖的脱乙酰度测定	(45)
1. 酸碱滴定法	(45)
2. 苦味酸法	(47)
3. 水杨醛法	(48)
4. 胶体滴定法	(50)
5. 盐酸盐法	(51)
6. 氢溴酸盐法	(52)
7. 红外光谱法	(53)
8. 折光指数增量法	(56)
第三章 物理性质	(61)
一、甲壳素的晶体结构	(61)
二、微纤维结构	(64)
1. 一级结构	(66)
2. 二级结构	(67)
3. 三级结构	(68)
4. 四级结构	(68)
三、红外光谱	(69)
四、微晶甲壳素的紫外光谱	(78)
五、甲壳素的溶剂	(86)
六、壳聚糖的溶液和性质	(89)
七、分子量和分子量分布	(99)
八、甲壳素及其衍生物的核磁共振	(109)
第四章 化学性质和结构的化学修饰	(117)
一、甲壳素与碱的作用	(117)
二、盐的形成	(119)
三、酯化反应	(123)
1. 羧酯化反应	(124)

2. 硫酸酯	(131)
3. 黄原酸酯	(133)
4. 磷酸酯	(134)
5. 硝酸酯	(136)
四、 醚化反应	(138)
1. O-烷基化	(138)
2. O-羟乙基化羟丙基化	(144)
3. O-羧甲基化和羧乙基化	(147)
4. O-氰乙基化	(148)
五、 N-衍生物	(149)
1. 西佛酸(Schiff's base)的形成	(149)
2. N-酰化	(152)
3. N-烷基化和季铵盐的形成	(156)
六、 氧化	(160)
1. 壳聚糖的氧化脱氨基	(161)
2. 羧基的形成	(162)
七、 水解	(166)
1. 壳聚糖的水解	(167)
2. 酶水解	(168)
3. 甲壳素的浓盐酸水解	(189)
八、 与金属离子的螯合	(177)
九、 对卤素的吸附	(185)
十、 与氨基酸、多肽和蛋白质的作用	(191)
十一、 接枝共聚与交联	(194)
1. 化学法接枝共聚	(195)
2. 辐射法接枝共聚	(201)
3. 交联	(211)
第五章 壳聚糖的混凝作用	(216)
一、 混凝特性	(217)

二、 水的净化和饮料的澄清	(222)
三、 食品加工废水的处理	(227)
四、 生物大分子物质的回收	(229)
1. 淀粉	(229)
2. 蛋白质	(230)
五、 乳化剂废水的絮凝	(235)
六、 污泥脱水	(241)
第六章 在分析化学中的应用	(255)
一、 碱金属、碱土金属和铵离子	(255)
二、 过渡金属	(257)
三、 操作因素的影响	(261)
1. 壳聚糖和甲壳素的粒度	(261)
2. 温度	(261)
3. 不同离子的干扰	(262)
四、 氨基酸	(263)
1. 薄层色谱	(263)
2. 配位交换色谱	(265)
五、 核酸	(276)
第七章 食品工业中的应用	(280)
一、 液体处理剂	(280)
1. 澄清糖汁	(280)
2. 净化糖蜜	(282)
3. 酒类除浊	(284)
4. 果酒和果汁的澄清	(284)
5. 果汁脱酸	(285)
6. 防止酪沉淀	(286)
二、 添加剂	(287)
1. 组织形成剂	(287)

2. 增筒剂	(289)
3. 调味品	(289)
4. 豆制品凝固剂	(292)
5. 提取酵母	(292)
三、 功能食品	(292)
1. 减肥食品	(292)
2. 可食薄膜	(294)
四、 抑菌作用	(295)
第八章 功能材料	(301)
一、 膜	(301)
1. 壳聚糖膜	(302)
2. 甲壳素膜	(305)
3. 壳聚糖的 N- 衍生物膜	(312)
4. 聚两性电解质膜	(314)
5. 透过汽化和蒸发渗透	(319)
二、 纤维	(328)
1. 甲壳素纤维	(328)
2. 乙酰甲壳素纤维	(332)
3. 壳聚糖纤维	(336)
三、 催化剂	(339)
1. 烯类单体的聚合引发剂	(340)
2. 氢化催化剂	(346)
3. 氧化偶合催化剂	(353)
四、 酶和细胞的固定化载体	(355)
1. D- 葡萄糖异构酶	(356)
2. 葡萄糖淀粉酶	(356)
3. β - 半乳糖苷酶	(357)
4. β - 葡萄糖苷酶	(358)
5. D- 葡萄糖氧化酶	(358)

6. AMP 脱氨基酶	(359)
7. 尿素酶	(359)
8. 胰蛋白酶	(359)
9. 转化酶	(360)
10. 淀粉葡萄糖苷酶、 α -淀粉酶、淀粉糖化酶	(360)
11. 碱性磷酸酶的胃蛋白酶	(361)
12. 嗜热菌蛋白酶	(362)
五、农药载体	(362)
六、吸附剂	(366)
1. 饮用水的净化	(366)
2. 脱色吸附剂	(367)
3. 多用途吸附剂	(368)
4. 吸附纸	(369)
5. 离子交换吸附剂	(370)
6. 分离纯化酶制剂	(370)
7. 吸水剂	(370)
第九章 医药方面的应用	(376)
一、杀虫抑菌作用	(376)
1. 杀灭寄生虫	(376)
2. 抑菌作用	(377)
二、医用纤维和膜	(377)
1. 手术缝合线	(377)
2. 医用纤维纸和膜	(378)
3. 人工肾膜	(379)
4. 人造皮肤	(380)
三、药物载体	(382)
1. 缓释膜	(382)
2. 缓释凝胶	(383)
3. 缓释胶囊	(386)

4. 载体药物	(388)
四、 抗肿瘤作用	(392)
五、 凝血剂和抗凝血剂	(395)
六、 眼科材料	(401)
1. 接触镜片	(401)
2. 隐形眼镜的清洗液	(403)
3. 人造泪	(403)
4. 滴炎眼药膏	(403)
七、 降脂和降胆固醇作用	(404)
八、 解酸和抗溃疡	(405)
第十章 农业中的应用	(410)
一、 饲料添加剂	(410)
1. 鸡饲料添加剂	(410)
2. 乳清的利用	(411)
3. 鱼饵料添加剂	(414)
4. 提高育肥猪的瘦肉率	(417)
5. 仓贮饲草受真菌侵害的分析	(419)
二、 种子处理剂	(420)
1. 棉花	(421)
2. 玉米	(422)
3. 小麦	(424)
4. 萝卜	(424)
5. 壳聚糖促进种子发育及提高抗病力的作用机理	(425)
三、 液体土地改良剂	(427)
第十一章 轻纺工业中的应用	(429)
一、 织物的整理剂	(429)
1. 上浆剂	(429)
2. 印染助剂	(430)

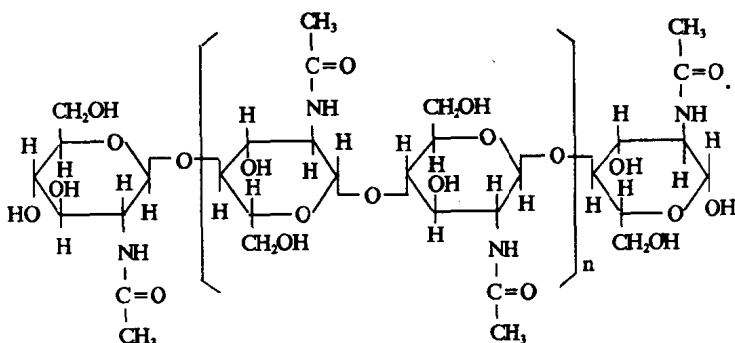
二、与聚氯乙烯的掺用	(432)
三、造纸助剂	(433)
1. 施胶剂	(433)
2. 壳聚糖施胶剂的作用机理	(443)
3. 绝缘纸	(445)
四、日用化学品	(448)
1. 水溶性高分子化合物化妆品中的作用	(448)
2. 固发剂	(448)
3. 头发调理剂	(450)
4. 洗发香波	(451)
5. 护肤剂	(452)
5. 口腔卫生制剂	(455)

第一章 概 述

一、甲壳素的存在

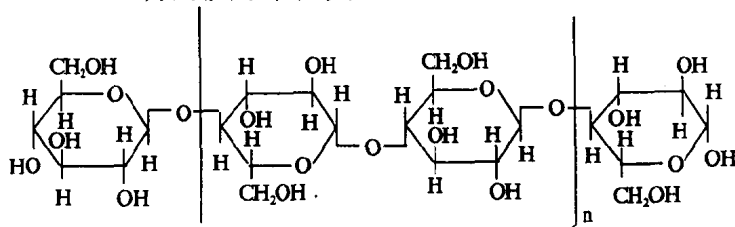
甲壳素(chitin)中文也叫甲壳质、几丁、几丁质、蟹壳素、明角壳蛋白、甚至叫壳多糖。本书中一律称为甲壳素。

甲壳素是由 N-乙酰-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖以 β -1, 4 糖苷键形式连接而成的多糖, 其结构式为:



也就是 N-乙酰-D-葡萄糖胺的聚糖。

从结构式可以看出, 如果将糖基上的乙酰氨基 (CH_3C-NH-) 换成羟基 ($-OH$), 则便是纤维素:



因此, 甲壳素与纤维素有着许多类似之处。

地球上存在的天然有机化合物中, 数量最大的是纤维素, 其次

就是甲壳素,估计自然界每年生物合成的甲壳将近 100 亿吨。甲壳素亦是地球上除蛋白质外数量最大的含氮天然有机化合物。仅此两点,就足以说明甲壳素的重要地位。

甲壳素分布广泛,大致有这样几方面:

(1)节肢动物,主要包括甲壳纲(如虾、蟹等,含甲壳素高的达 58%~85%)、昆虫纲(如蝗、蝶、蚊、蝇等甲壳素含量为 20%~60%)、多足纲(如马陆、蜈蚣等)、蛛形纲(如蜘蛛、蝎、蟬、螨等甲壳素含量有的达 4%~22%);

(2)软体动物,主要包括双神经纲(如石鳖),腹足纲(如鲍、蜗牛)、掘足纲(如角贝)、瓣鳃纲(如蚶、牡蛎)、头足纲(如乌贼、鹦鹉)等,甲壳素含量为 3%~26%;

(3)环节动物,包括原环虫纲(如角蜗虫)、毛足纲(如沙蚕、蚯蚓)和蛭纲(如蚂蟥)三纲,有的含甲壳素极少,高的含有 20%~38%;

(4)原生动物,简称原虫,也叫单细胞动物,包括鞭毛虫纲(如锥体虫)、肉足虫纲(如变形虫)、孢子虫纲(如原虫)、纤毛虫纲(如草履虫)等,含甲壳素较少;

(5)腔肠动物,包括水螅虫纲(中水螅、筒螅等)、钵水母纲(如海月水母、海蜇、霞水母等)和珊瑚虫纲等,一般含甲壳素很少,但有的可达 3%~30%;

(6)海藻,主要是绿藻,含少量甲壳素;

(7)真菌,包括子囊菌、担子菌、藻菌等,含甲壳素从微量到 45% 不等,只有少数真菌如 *Olmcyetes* 和 *Trichomycetes* 不含甲壳素;

(8)动物的关节、蹄、足的坚更部分,以及动物肌肉与骨接合处均有甲壳素存在。蚕蛹的壳中甲壳素也不少。

世界各国每年在南极地区捕捞水虾类的甲壳动物达 $1-5 \times 10^8$ 吨^[1,2],不过它们含甲壳素较少,只有 0.33%~1.74%^[3]。表 1-1 列出了一些有代表性的甲壳纲、昆虫纲、软体动物和真菌中

甲壳素的含量^[1,4,5]。

表 1-1 甲壳素的存在和分布

种 类	甲壳素含量(%)	种 类	甲壳素含量(%)
甲壳纲		跳甲	16 ^b
巨蟹	72.1 ^c	真蝇	54.8 ^c
大蟹	0.4-3.3 ^a	含硫蝴蝶	64 ^c
	8.29 ^b		
	64.2 ^c	蝗虫	2-4 ^a
雪场蟹(巨蟹)	35 ^b	20 ^c	
蓝蟹	14 ^a	蚕蛹	44.2 ^c
红蟹	1.3-1.8 ^b		33.7 ^c
Crangon 虾	5.8 ^b	软体动物	
	69.1 ^c	蛤壳	6.1
阿拉斯加虾	28 ^c	牡蛎壳	3.6
Nephrops 龙虾	69.8 ^c	鱿鱼骨	41.0
	6.7 ^b	Krill 脱蛋白壳	40.2 ± 5.2
Homarus 龙虾	60.8-77.0 ^c	真菌	
藤壶	58.3 ^c	黑 霉	40.2 ^c
		青霉菌	18.5 ^c
昆虫纲		黄青霉	20.1 ^c
Periplaneta 蟑螂	2.0 ^c	啤酒酵母	2.9 ^c
	18.4 ^c	鲁代毛霉	44.5
Blatella 蟑螂	10.0 ^b	蘑菇	19.0
	35 ^c		
Colcoptera 甲虫	5-15 ^b		
	27-35 ^c		
Tenebrio 甲虫	2.1 ^a		
	4.9 ^b		
	31.3 ^c		

说明: a 湿重; b 干重; c 壳重; d 总壳重; e 细胞壁干重。

估计全世界每年可获得甲壳素 15 万吨^[6,7](表 1-2),但能否收集到这么多,却不是个小问题。

甲壳素糖基上的乙酰基可用强碱水解或酶解脱去一部分或 90% 以上,这种多糖叫壳聚糖或壳多糖(chitosan),也叫脱乙酰甲